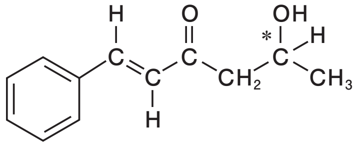
第３講　有機化学

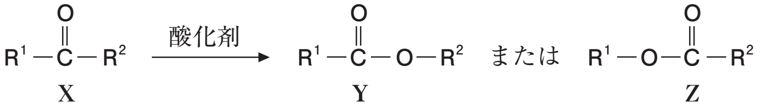
1　次のバイヤー・ビリガー酸化に関する説明と，実験に関する記述〔Ⅰ〕と〔Ⅱ〕を読み，問１から問３に答えよ。なお，これらの実験では鏡像異性体は区別しない。構造式や不斉炭素原子の表示(＊)を求められた場合は，次の例にならって書け。

（例）



〔バイヤー・ビリガー酸化〕

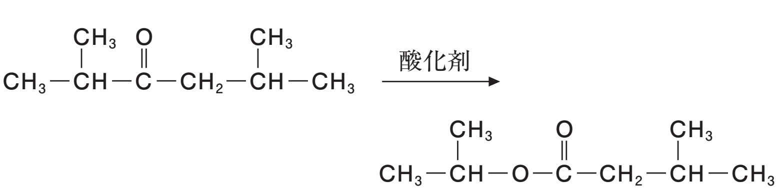
ケトンＸに適切な酸化剤を作用させて酸化すると，カルボニル基のとなりに１つの酸素原子が導入されて，エステルＹまたはＺが生成する。この反応はバイヤー・ビリガー酸化とよばれ，ケトンからエステルを合成する有用な方法である。①式にその例を示す。



①

R^1，R^2 ＝炭化水素基など

カルボニル基に別々の炭化水素基がついたケトンのバイヤー・ビリガー酸化では，②式に示すように，カルボニル基のとなりの炭素原子において，より多くの枝分れをもつ炭素原子とカルボニル基の間に酸素原子が導入されたエステルが主に生じる。エステルはそれ以上反応しない。



②

化合物Ｇは炭素，水素，酸素原子のみからなる分子量200以下のケトンである。

実験１　化合物Ｇ 224 mgを完全に燃焼させたところ，二酸化炭素616 mgと水216 mgのみが生じた。

実験２　化合物Ｇは，３つ以上の炭素原子と結合している炭素原子を１つのみもつ。その炭素原子は不斉炭素原子であった。

実験３　化合物Ｇをバイヤー・ビリガー酸化すると，化合物Ｈが主に得られた。

実験４　c)化合物Ｈを水酸化ナトリウム水溶液と完全に反応させたところ，化合物Ｉのナトリウム塩のみが得られた。化合物Ｉはヨードホルム反応を示した。

問１　化合物Ｇの分子式を書け。

問２　化合物Ｇの構造式を書け。不斉炭素原子に＊印をつけよ。

問３　実験４の下線部c)の反応を化学反応式で示せ。ただし，化合物Ｈと化合物Ｉのナトリウム塩は構造式で書け。化学反応式中の化合物に，不斉炭素原子が存在する場合には，不斉炭素原子に＊印をつけよ。

2 以下の文章を読み，問１～問２に答えよ。

不斉炭素原子を持つ分子式$C_{12}H_{14}O_4$の化合物Aを加水分解すると化合物Bと化合物Cが得られた。化合物B，Cはいずれも６個の炭素原子を持ち，不斉炭素原子は持っていなかった。化合物Bは塩化鉄(Ⅲ)水溶液と反応して紫色を呈した。化合物Cの1.0×10^{-2}mol/L水溶液50mLを0.10mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ，10mLで中和点に達し，その溶液はアルカリ性を示した。また，化合物Cに脱水剤を加えて加熱すると分子内で脱水反応が起こり，不斉炭素原子を持たない六員環化合物Dとなった。この化合物Dを，不斉炭素原子を持たない芳香族化合物Eと反応させると，不斉炭素原子を持つ分子式$C_{12}H_{15}NO_3$の化合物Fが得られた。化合物Eを氷冷下において塩酸水溶液中，亜硝酸ナトリウムと反応させると化合物Gになり，５℃以上に温度を上昇させると化合物Gは水と反応して化合物Bとなった。

問１　化合物A～Fの構造式を示せ。ただし，鏡像異性体の構造は区別しなくてよい。

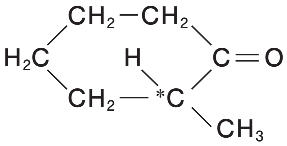
問２　化合物Bに水酸化ナトリウム水溶液を加え，これに氷冷下で化合物Gを加えると赤橙色の有機化合物Hが得られた。化合物Hの構造式を示せ。

第 3 講

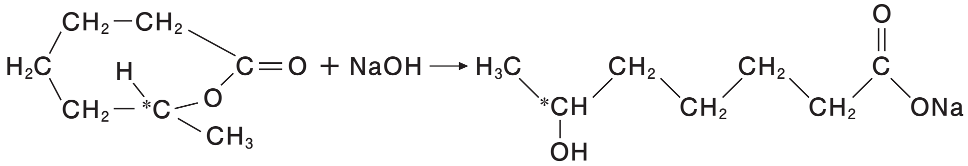
1

問 1　$C_7H_{12}O$

問 2



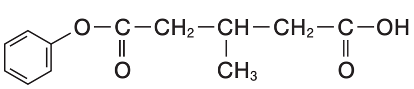
問 3



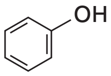
2

問 1

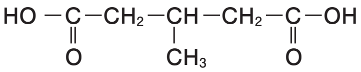
A



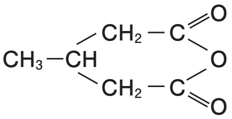
B



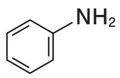
C



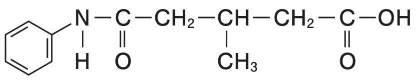
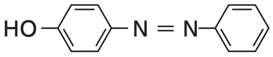
D



E



F



問2